

公告 昭 37.7.17 出願 昭 36.1.23 特願 昭 36 - 1626

優先権主張 1960.1.23 (ドイツ国)

発 明 者 リヒアルト、ホルツァー

ドイツ国オーベルウルゼル、タウヌス、ハンス、
トーマ、ストラーセ6

同 カール、メーネルト

ドイツ国ホーフハイム、タウヌス、ゲルマネン
ストラーセ3出 願 人 フアルブワエルケ、ヘ
キスト、アクチエンゲ
ゼルンヤフト、フォ
ルマルス、マイステー
ル、ルチユウス、ウン
ト、ブリュニング

ドイツ国フランクフルト、アム、マイン

代 表 者 ゲルハルド、イルミッ
シュ同 ルツブレヒト、シュト
ルケバウム

代理人 弁理士 長 井 亜 歴 山 外1名

(全6頁)

合 成 樹 脂 の 混 成 成 形 体

発明の詳細な説明

周知のように、一様な内部的分布構造を持つたポリプロピレンはその熱力学的第二次遷移点(凍結温度)が割合に低いせいで、それで作つた成形物は $+10^{\circ}$ 以下に於いて衝撃粘度や打刻粘度の急激な低下を示すものである。

しかし、成形物に加工される材質で良好な対熱安定性を有ししかも良好な耐裂強度や耐撃強度をも殊に $+10^{\circ}$ 以下の温度で持つていようなものを得ることは実際面から見て甚だ興味ある所である。

ポリプロピレンの低温に於ける機械的諸性質を改善する為の研究はすでに様々の面から試みられた所であつて、ベルギー特許第560523号、第568684号、第56944号、第570100号の明細書やドイツ特許願F26512wb/39b(日本特許願昭34-28439)に記載されているような、低い凍結温度を有する高度重合体成分の混加による改質の試みもその一例に外ならない。

これら公知の方法によれば、一様な内部分布構造を持つたポリプロピレン例えば所謂低圧法で製造されたポリプロピレン(チグレル法ポリプロピレン)が、ポリイソブチレン又はイソブチレン-イソブレン共重合体5-20%分と、ポリブテン5-40%分と、エチレンとプロピレンとの共重合体でエチレン30-70重量%を含むようなものの5-20%分と、或いはまたエチレンとプロピレンとから成る結晶性混合重合体でプロピレン3-20重量%を含むようなものの10-70%分と混合される。これらの添加諸成分によつて成程この一様構造のポリプロピレンの衝撃粘度や打刻粘度の改善が 0° 辺の温度に於いて達成されるには違いないが、その為にはまた混合が

齎らず欠点も避け得ないことになる。すなわち、ポリプロピレンとポリイソブチレンとといったように互に融和しない成分で作られた成形物は彎曲させると著しい白ひびを呈する。上記公知の特許権に挙げられている製造は非晶態である(ポリイソブチレン、イソブチレン-イソブレン共重合体、エチレンとプロピレンとの共重合体)か或いは 40° 辺に一様構造のポリプロピレンよりも低い微晶融点を持つ(ポリブテン)ているから、精々 125° でももうすでに、これら重合体混成物の対熱安定性を低下すること当然である所の混合物の持ち分が融解する。

ポリイソブチレンのような非晶性重合体は様々な溶剤に可溶である。従つてそのような重合体で作られた混成物は結晶性重合体に比べて溶剤に対する安定度に劣つてゐる。

微粉状ポリプロピレンとの混合や均質化に関しては、ゴム性質の製品は重合に際して早くも粉末状になるような種類の製品よりもずつと困難を示すものである。

処で此の度、プロピレン-エチレン反復式共重合体で殊にプロピレン分50%以上を含有するものと、低圧法で製造されたプロピレンとから成る成形物の製造用として特によく適合するような種類の混合が見出された。

本発明の混合を行なう為には、0.1%濃度のデカヒドロナフタリン溶液として 135° で測定するとき2-15なる換算比粘度を与えるような高度結晶性の高分子性ポリプロピレンが使用される。

斯様なポリプロピレン重合体は低圧法によつて、例えばベルギー特許第538782号の明細書に準じて、プロピレンを圧力30気圧加圧温度 20° - 150° に於いて

不活性有機液体中、触媒の存在下に重合させることによつて製造される。但し此の場合の触媒は、トリウム及びウランをも含めて考えたマンデレーフ週期系第四乃至第六族副類元素の化合物と、週期系第一乃至第三族主類元素の金属、合金、水素化物又は有機金属化合物の反応によつて生じるものである。

上述の反復式共重合体は例えばテグレル式低圧法によつて混成触媒の適用下に製造し得る。但しこの混成触媒は、マンデレーフ週期系の第四乃至第六族副類金属のハロゲン化合物と、週期系第一乃至第三族主類元素の有機化合物場合によつては含ハロゲン化合物とから成るものである。而してこの場合の低圧法による製造は次のように行なわれる。即ち、先ず一方の単量体例えばエチレンを上述の触媒となるべくは分散媒中に於いて攪拌状態に持ち来たし、次ぎに或る不活性ガスを以つて此の仕込み物を短時間洗滌することによつて重合を中断し、次いで他方の単量体を或る一定時間に互つて添加し、再び不活性ガスで洗滌し、また次ぎにあらためて最初に用いた方の単量体を添加し、こうした過程を任意何回か繰返すのである。このような重合は例えばジー・ナツタ氏によつてジャーナル オブ ポリマー サイエンス第34巻(1959)127頁及び542頁に記載されている。

本発明による混成物の製造に特に好適な反復式共重合体はしかしなるべくならドイツ特許第……号(ドイツ特許願F28629IVb/39c、日本特願昭35-26617)の明細書の方法に準じて、諸種のオレフィンと重合混合物に週期的反復的に加えることにより次ぎのようにして製造される。即ち、その場合の重合は、次第に成長して行く巨大分子鎖に、長寿の、10分を超えるような比較的長い時間の後追加重合に適する、高いエネルギー段階を与える触媒の助けをかりて実施される。但しこの触媒は週期系第四乃至第六族副類元素の化合物と、アルミニウム有機化合物の混合によつてはハロゲンを含むものとの、-20乃至40°の低温に於ける反応によつて形成される。而してこの場合触媒製造の際の化学量論的反應条件は次ぎのように選定される。即ち、アルミニウムトリハロゲン及びアルミニウムアルキル-ジハロゲンイドは上記の遷移元素化合物の0-30モル%といたはんの第二義的量で出来るに過ぎないが、アルミニウム-ジアルキル-モノハロゲンイドは最低限上記遷移元素化合物の100モル%分も、使用アルミニウム有機化合物から出来るように選定するのである。

本発明に準じて使用される反復式共重合体は、その重合体鎖中に於いて単量体例えばA及びBが、勝手な仕方例えば

-----ABAABA BBABA-----

のような仕組みに配列しているのではなくて、それぞれ同一種類の単量体から成る比較的長い週期が出来上がる

ような仕方で配列されていること例えば

-----AAAAA BBBBBA AAAAA BBBB-----

のようであるという点に特色がある。但し此の場合各週期の長さは広い限度内で変わり得るものとする。すなわち例えば上述の方法に準じた場合、不活性ガスを以つてする其の時々洗滌の間に於ける或る一定の単量体の導入時間の長さ如何に応じて当該単量体の周期の長さに多少の変動が出来ることになる。

その主要成分がプロピレン分から成り(50%以上)、微晶融点は高く(140-170°)しかも0°以下に於いて良好な衝撃粘度及び打刻粘度を示し、且つこれと同時に純粋な一様構造ポリプロピレンに比べても硬度は殆んど全く劣っていないような反復式共重合体で、デカヒドロナフタリン1%溶液として135°で測定した換算粘度が2から15の間にあるようなものの5-70重量%分(全混成物に基算した場合)が、本発明による混合には好んで用いられる所である。

ドイツ特許……(ドイツ特許願F28629IVb/39c、日本特許願昭35-26617)の明細書に詳細に記載したように、結晶化されたエチレン-プロピレン反復式共重合体はその製造仕方及び単量体の混合比の如何に応じてその構造に著しい差異を生じ、従つてまたその機械的性質も大幅に変つて来るものである(第1表参照)。これら様々の結晶性化エチレン-プロピレン反復式共重合体は凡てポリプロピレンとの混合に好適している。何となれば、それらはポリプロピレンと凡ゆる混合比で融和可能であるからである。それ故に、エチレン-プロピレン反復式共重合体の量及び種類を選ぶことによつて、ポリプロピレンと混合したものの性質を、意図する応用の如何に応じて一定の限度内で変化調節出来ることになる。

このポリプロピレンとプレビレン-エチレン反復式共重合体との混合は公知の仕方で、例えば混合ロール上で或いは押出し機中で、粒状化に先立つて行なうことが出来るし、或いは、重合に際して生じる反応混合物が重合体の仕上げ処理に先立つて混合される場合もある。

第 1 表

ポリプロピレン-エチレン反復式混成重合体製品番号	微結晶融点(°C)	1) 打刻粘度 (cmKg/cm ²) DIN 53453		
		+20°	0°	-20°
I	159-163	14.1	7.4	3.2
II	161-165	44.1	22.7	8.0
III	163-168	24.5	9.3	5.1
IV	164-168	無破断	13.5	4.3
V	163-167	43.8	24.9	3.8
VI	159-163	26.0	8.2	4.3
VII	164-169	無破断	無破断	無破断
VIII	163-168	無破断	無破断	36.3

K	163 - 168	無破断	31.3	10.7
X	163 - 167	無破断	20.7	7.1

ポリプロピレン	1) 球状体	1) 限界	2) 換算粘
ーエチレン反復	加圧硬度 (Kg/cm ²)	彎曲張力	度
式共重合体製品	DIN 57302 (20° Kg/cm ²)		
番 号			
I	479 - 430	348	4.5
II	365 - 319	277	4.3
III	519 - 462	—	4.5
IV	513 - 468	—	5.2
V	612 - 559	365	12.4
VI	589 - 538	390	6.3
VII	395 - 358	—	12.8
VIII	419 - 381	—	6.5
K	455 - 412	—	5.0
X	466 - 412	—	5.0

1) 加圧成形板についての測定

2) 135° のデカヒドロナフタリン 0.1 溶液につき毛管粘度計で測定した粘度

此処に説明し且つ特許を請求する重合体混成物の長所は、それが従来公知の混成物よりももつと良い性質を呈するという点にある。

本発明で使用する結晶性反復式共重合体は即ちその構造に関してポリプロピレンに似ており、従つて後者と良く融和する。本発明の混成体から製作された成形物は従つて純粋なポリプロピレンの場合よりも著しいような白ひびを呈することは全くない。

結晶融点が高い (150° 以上) 結果として此の反復式共重合体は、混成物中の結晶性ポリプロピレンの良好な耐熱安定性を殆んど低下せられない。溶剤に対しては特許請求の混成体は純粋な結晶性ポリプロピレンと同様に頗る安定である。

本発明による混成体は低温に於いて良好な機械的性質を持つている (第 2 表及び第 4 参照)。

結晶性ポリプロピレンとの混成体を製造するには、反復式共重合体が低圧重合に際して粉末状に得られるということは大変な利点である。

なお本発明を説明する為に次ぎに実施例を述べる。

例 1

A) 反復式共重合体 (第 1 表製品 I) の製法

ドイツ特許—— (ドイツ特許願 F28629IVb/39c, 日本特願昭 35-26617) の明細書の実施例 K 6 に準じて製造された TiCl₃ 触媒 0.24 モルとトルエン 15 l とを重合用容器中に仕込む。

45° に於いて順を追つて

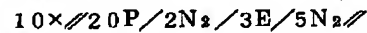
20 分間に互りプロピレンを

2 分間に互つて窒素を

3 分間エチレンを

5 分間窒素を

送気する。こうした重合サイクルを全体で 10 回繰り返えす。斯様な重合工程を表現するのに次ぎの簡素化書式を用いる。即ち



但し 2 重線分// の後に続く数字は各送気時間の分数を、また P はプロピレン、N₂ は窒素、E はエチレンを意味するものとする。

生成物は n-ブタノール及び水で処理した後に濾別される。残渣は半時間 50° でトルエン中アルカリの添加下に攪拌され、あらためて濾別、次いで水蒸気蒸溜にかけられ 50° で乾燥される。濾液の方は蒸発乾涸される。これは生成物の 46 重量% を可溶性部分として含有している。

赤外分析の結果によれば、本生成物は約 90 重量%迄 O₂ 単位から成つていることが判つた。

B) 混成体製法

ポリプロピレン粉末を市販普通の高速回転式粉末混成器中で、上記の処方に準じて作られた混成重合体 I を安定化剤 4-4-チオビス (6-第三ブチル)-m-クレゾール 0.2% との諸量と共に 5 分間よく混合する。得られた粉末混合物を常法によつて粒状に仕上げ、次いで試験体へと加圧成形する。

第 2 表は種々の混成物について得られた測定値を純ポリプロピレンについての測定値と比較して示したものである。

第 2 表

製品	打刻強度 (cmKg/cm ²)			衝撃強度 (cmKg/cm ²)		
	DIN 53453			DIN 53452		
	+20°	0°	-20°	+20°	0°	-20°
	1)			1)		
a	5.39	2.18	1.72	無破断	20.18	11.4
b	8.02	2.47	1.82	無破断	57.80	12.61
c	11.49	2.87	1.93	無破断	61.48	14.34
d	13.47	5.38	2.38	無破断	69.97	2.25
e	16.94	6.3	3.34	無破断	89.06	3.363
f	4.41	2.27	8.0	—	—	—

第 2 表 (つづき)

製品	球 体	限界彎曲	ねじり指数	ビカード値
	加圧硬度	張力(20°)	(120°)	(τ)
	(cmKg/cm ²)	Kg/cm ²	Kg/cm ²	
	DIN 57302			
	1)	3)		
a	717-656	523	315	81

b	707-639	450	300	85
c	700-628	449	295	79
d	697-634	430	305	79
e	637-577	410	300	77
f	365-319	277	—	—

第 2 表 (つづき)

製品	耐 伸 性 Kg/cm	破 断 強 度 Kg/cm	破 断 伸 度 %
		2)	2)
a	292	377	709
b	270	372	714
c	264	360	721
d	256	368	764
e	258	368	750
f	—	—	—

但し表中、製品a：100%プロピレン

b：90%プロピレン+10%反復式共重合体プロピレン-エチレン

c：80%プロピレン+20%反復共重合体プロピレン-エチレン

d：70%プロピレン+30%反復共重合体プロピレン-エチレン

e：60%プロピレン+40%反復共重合体プロピレン-エチレン

f：100%反復共重合体プロピレン-エチレン

但し此処の反復共重合体は例1に準じて製造されたもの、第1表中Iに当る。

なお、#1) 加圧成形板について測定。#2) 加圧成形棒状体25×3×1mmにつき、伸長速度100mm/minで測定。#3) 荷重時間60秒、ねじり角32-38°

例 2

A) 反復式共重合体(第1表製品II)の製造

応用された溶剤及び触媒は例1の場合と同じ。

次ぎの重合サイクルを守つて10回繰り返した。

即ち、

18分間プロピレン送気

2分間窒素送気

5分間エチレン送気

5分間窒素送気

従つて仕組みは次ぎのように表わされる。即ち

10×//18P/2N₂/5E/5N₂//

得られた可溶性分は7.1重量%、赤外分析によれば85重量%迄O₂単位なることが知れた。

第1表中に掲げた他の反復式共重合体III-Xは例1 A及び2 Aに類似の仕方で、第3表に示す重合設計に

準じて製造されたものである。

B) プロピレン50%と前記処分に従つて作られた共重合体II50%との混合物を安定剤N-ステアロイル-p-アミノフェノール0.2%を加えて例1に準じて試験体に製作した。第4表に測定値を示す。

第 3 表

プロピレン- エチレン反復 式混成重合体 製 品 番 号	溶 剤 (ℓ)	触 媒 量 (モル)	温 度 (℃)
II	トルエン	0.008	70
IV	"	0.008	50
V	"	0.008	40
VI	"	0.01	a)
VII	"	0.008	60
VIII	"	0.008	50
K	"	0.008	50
X	"	0.008	a)

第 3 表 (つづき)

製 品 番 号	重 合 設 計
III	4×//30P/15N ₂ /15E/15N ₂ //
IV	7×//30P/10N ₂ /3E/10N ₂ //
V	8×//30P/1E/5N ₂ //
VI	4×//30P/10N ₂ /5E/10N ₂ //
VII	4×//30P/15N ₂ /15E/15N ₂ //
VIII	4×//30P/15N ₂ /15E/15N ₂ //
K	5×//30P/5N ₂ /5E/5N ₂ //
X	5E/5N ₂
	次いで3×//30P/5N ₂ /5E/5N ₂ //

第 3 表 (つづき)

製 品 番 号	可 能 部 分 重 量 %	O ₂ 単 位 重 量 % (約)
III	8.3	50
IV	7	85
V	4.8	90
VI	14.8	80
VII	4.7	50
VIII	4.3	50
K	6.7	60
X		
	11.7	65

但し表中、a) プロピレン重合は 50°で、エチレン重合は 80°で行った。

第 4 表

製品	打刻強度 (cmKg/cm ²)			耐撃強度	球体加圧硬度
	DIN 53453			(cmKg/cm ²)	(Kg/cm ²)
	+20°	0°	-20°		DIN 57302
	1)			1)	1)
a	7.31	1.79	1.97	280	652—588
g	15.8	3.09	2.47	336	552—496
h	14.1	7.4	3.2	—	479—430

第 4 表 (つづき)

製品	限界彎曲 (20° Kg/cm ²)	ねじり指数 (120°に於いて)	ビカート値 (°C)	落下試験
	1)	2)	3)	3)
a	4.77	360	80	4.4
g	3.92	305	74	3.26
h	3.48	—	—	—

但し表中、製品 a: 100%ポリプロピレン

g: 50%ポリプロピレン+50%。

例 2A に準じて作られた、第 I 表製品 II に相当するプロピレン-エチレン反復共重合体

h: 100%、同上製品 II に当たるプロピレン-エチレン反復共重合体

また、1) 加圧成形板について測定。2) 荷重時間 60 秒、ねじり角度 32-38°。3) この落下試験は 500ccm 壺に水を充たし栓をした壺について行なわれた。測定値は相対的の値であつて単に相互比較に役立つだけである。

例 3

ポリプロピレン 80%と、第 3 表の製品 III に準じて作つた共重合体 20%との混合物を原料として、又も一つの場合にはポリプロピレン 90%と第 3 表に製品 IV に準じて作つた共重合体 10%との混合物を原料とし、時に応じてこれに安定剤としての N-ステアロイル- ρ -アミノフェノールを 0.2%添加して試験体を例 1 に倣つて調製する。第 5 表はこうして作られたものについての測定値を示したものである。

第 5 表

製品	打刻強度 (cmKg/cm ²)			衝撃強度 (cmKg/cm ²)		
	DIN 53453			DIN 53452		
	+20°	0°	-20°	+20°	0°	-20°
	1)			1)		
i	15.4	7.2	5.4	無破断	71.2	23.4
	10.29	3.39	2.10	無破断	60.87	13.98
j	10.29	3.39	2.10	無破断	60.87	13.98

第 5 表 (つづき)

製品	球体加圧硬度 (Kg/cm ²)	限界彎曲張力 (20° Kg/cm ²)	ねじり指数 (120°に於いて) (Kg/cm ²)
		1)	3)
i	701-636	4.72	300
j	710-647	4.88	307

第 5 表 (つづき)

製品	ビカート値 (°C)	耐伸性 (Kg/cm ²)	破断強度 (Kg/cm ²)	破断伸度 (°C)
		2)	2)	2)
i	80	265	370	728
j	83	288	375	710

但し表中、1) 加圧成形板についての測定。#2) 加圧成形棒状体の 25×3×1mm のものにつき、伸長速度 100mm/min に於いて測定。#3) 荷重時間 60 秒、ねじりの角度 32-38°。

以上を要するに本発明の第 1 の主題は

イ) 所謂低圧法によつて作られたポリプロピレンと、プロピレン-エチレン反復式共重合体で殊にプロピレン分を 50%以上含有するものと、から成る成形体を製造する為の混成物

ロ) 上記の反復式共重合体がチグレル低圧法によつて作られたものであるような上記イ) 項に準ずる成形体製造用混成物

ハ) 上記の反復式共重合体はデカヒドロナフタリンの 0.1%溶液として 135°で測定した換算比粘度が 2-15 であるようなものである所の、上記イ) 及びロ) 項に

準ずる成形体製造用混成物

⇒ 反復式共重合体を5-70重量%程度に含有する所の、上記イ)乃至ハ)項に準ずる成形体製造用混成物なる条件を附し得られるものとする。

なお、本発明の第2の主題は

ホ) プロピレンとエチレンとから成る反復式共重合体でプロピレン分を50重量%以上含有するものとプロピレンとの混成物であり且つ全混成物の5-70重量%に達する反復式共重合体を含有しているものから成る成形体にあるものとする。

特許請求の範囲

1 低圧法によつて作られたポリプロピレンと、プロピレン-エチレン反復式共重合体で殊にプロピレン分を50%以上含有するものと、から成る成形体を製造する為の混成物。

2 プロピレンとエチレンとから成る反復式共重合体でプロピレン分を50重量%以上含有するものとプロピレンとの混成物であり、且つ全混成物の5-70重量%に達する反復式共重合体を含有しているものから成る成形体。